Über racemische und partiell-racemische Verbindungen in Lösungen.

Über das Verhalten von ortho- und para-Nitrochinaldin gegen einige Aldehyde.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Dienstag, den 6. Juni 1905, Vormittags 12 Uhr,

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rudolf Neumann
stud. phil.

Opponenten:

Dr. phil. **Waldemar Blümel,**
cand. iur. **Robert Grundmann.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät

der Universität Breslau.

Referent: Professor Dr. **Gadamer.**

Meiner Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde von Beginn des Sommersemester 1903 bis zum Schluss des Wintersemester 1904/05 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die vielseitige Anregung und Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit sowie für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinem herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Privatdozent Dr. W. Herz

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0138

Zu grossem Danke fühle ich mich Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

verpflichtet, dessen ausserordentliches Wohlwollen mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben wird.

Ebenso spreche ich den Herren

Dr. G. Baumann

und

Dr. K. Löffler

für das Interesse, das sie mir stets bewiesen, sowie für ihre Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen wärmsten Dank aus.

I.

Über racemische und partiell-racemische Verbindungen in Lösungen.

A.

Über racemische Verbindungen in Lösungen.

Racemische Verbindungen besitzen eine ganz bestimmte Umwandlungstemperatur, welche für eine grosse Anzahl von Körpern heute genau festgestellt ist. Für das traubensaure Natrium-Ammonium zum Beispiel fand Wyrouboff den Umwandlungspunkt bei 28° C. Und zwar ist nur oberhalb 28° das Natrium-Ammonium-Racemat existenzfähig, während man die beiden Tartrate nebeneinander erhält, wenn man die Krystallisation unterhalb dieser Temperatur vor sich gehen lässt.

Dass, wenn wir dieses Beispiel beibehalten wollen, die Lösung unter 28° die Tartrate getrennt enthält, ist zwar noch nicht bewiesen, aber doch als sicher anzunehmen. Denn es liegt gar kein Grund zu einer anderen Vermutung vor. Dass indessen oberhalb 28° in der Lösung sich das Racemat befindet, ist vielfach bezweifelt, ja als unmöglich entschieden worden. H. Landolt kommt in seinem Buch „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen" zu dem Schluss, dass Racemkörper nur in krystallisiertem Zustande bestehen.

F. W. Küster[1]) suchte dann nachzuweisen, dass diese Behauptung Landolts unzutreffend sei. Er erklärt: „Von

[1]) Ber. 31. 1847 ff.

den gelösten Racemkörpern wissen wir, dass sie mehr oder weniger oft sehr weitgehend und praktisch vollständig in die Componenten zerfallen, also chemisch nicht homogen sind. Deshalb müssen auch die reinen flüssigen Racemkörper Gemische der r-Verbindungen und ihrer Componenten sein, da sich die einzelnen Molekelgattungen nach gewissen Verhältnissen zwischen dem flüssigen Racemkörper und der Lösung desselben verteilen."

Am Coniin weist er auf rechnerischem Wege nach, dass das flüssige Coniin bei Zimmertemperatur aus mindestens 30% r-Coniin und höchstens 70% d-l-Coniin besteht.

Roozeboom[1]) unterwirft nun diese rechnerische Methode von Küster einer Kritik und sagt: „Es lassen uns alle Folgerungen hieraus im Stich, sobald wir nicht mit Substanzen arbeiten, die ziemlich kleine Löslichkeit haben."

In seinen weiteren Ausführungen macht er Vorschläge zu einer neuen Methode, die zu gleicher Zeit auch von Ladenburg[2]) gemacht werden. Beide Forscher behaupten etwa folgendes: Wird bei einer bestimmten Temperatur zu der gesättigten Lösung eines Racemkörpers eine gewisse Menge einer der beiden aktiven Componenten hinzugefügt, so wird der Prozentgehalt der Lösung geändert werden. Ist dagegen der Racemkörper in der Lösung vollständig in seine Componenten zerfallen, so wird sich von dem Zusatz nichts auflösen. Ladenburg fügt noch hinzu, dass sich in ersterem Fall natürlich nach dem Zusatz eine optische Aktivität der Lösung zeigen wird. Er selbst und später Schlossberg[3]) haben an einigen Beispielen diese Theorien bestätigt.

Dass Racemkörper in Lösungen existieren, ist also erwiesen. Roozeboom schlägt nun vor, zur genaueren Erkennung der in den Lösungen sich abspielenden Vorgänge einmal an einem Beispiele vollständige Löslichkeitskurven

---

[1]) Ostwald: Physikalische Chemie 28. 494.
[2]) Berichte 32. 864; 1822.
[3]) Berichte 33. 1082.

Fig 1.

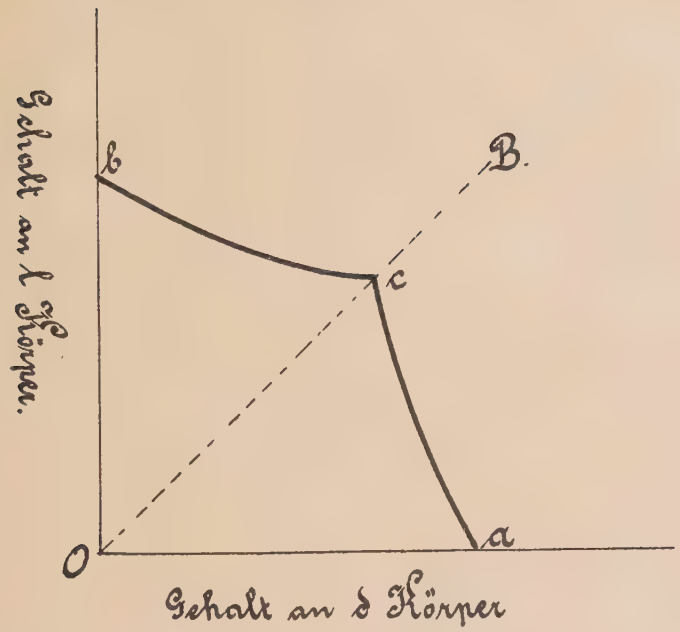
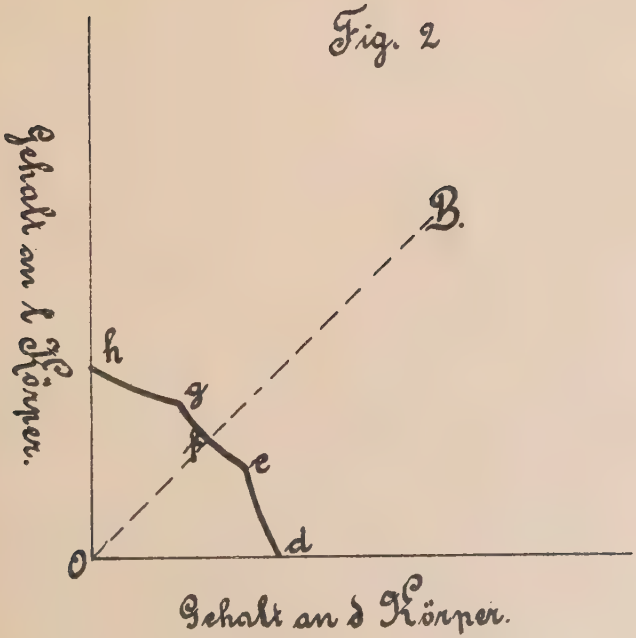

Gehalt an l Körper.
b
B.
c
a
O
Gehalt an d Körper

Fig. 2


Gehalt an l Körper.
B.
h
g
f
e
d
O
Gehalt an d Körper.

oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur aufzustellen. Man erhält sie in folgender Weise.

Geht man von einer Lösung aus, die gesättigt ist an einem d-Körper und setzt bei einem Punkte oberhalb seiner Umwandlungstemperatur, dass heisst, bei der kein Racemat beständig ist, allmählich l-Körper hinzu, so wird der Gehalt an d in dem Verhältnis abnehmen, wie l hinzugegeben wird. Es wird sich also eine Löslichkeitskurve von der Figur I. ergeben. Bei der Temperatur t^0 oberhalb der Umwandlungstemperatur ist die Lösung bei a gesättigt an d-Körper. Kommt nun bei gleichbleibender Temperatur l Körper hinzu, so wird sich der Gehalt auf der Curve nach c bewegen. Bei c sind gleich viel d und l vorhanden. — Geht man dagegen von l Körper aus und setzt d hinzu, so entsteht die Löslichkeitscurve b-c, die die erstere in c treffen muss. „Die Curven a c und b c werden völlig symmetrisch sein. Ihre Richtung ist aber nicht zuvor bestimmt, denn diese wird abhängig sein vom Grade der Ionisation der betreffenden Stoffe und der Association in der Lösung, zumal zu racemischen Molekülen."

Arbeitet man unterhalb der Umwandlungstemperatur, so liegen die Verhältnisse anders. Es ist anzunehmen, dass sich der d- und der l-Körper, wenigstens zum Teil, vereinigt und einen neuen Körper, das Racemat, bildet. Dabei werden die Löslichkeitsbedingungen natürlich ganz andere. In dem Masse, wie zu der an d gesättigten Lösung l Körper hinzukommt, wird sich Racemat bilden, es wird also d Körper verbraucht. Die Lösung ist nun nicht mehr gesättigt an d, sie wird also, falls d als Bodenkörper vorhanden ist, etwas von diesem aufnehmen; natürlich nicht gleiche Mengen, wie l hinzugefügt worden ist; denn erstens ist es ja wahrscheinlich, dass sich nicht alles l mit d zu Racemat vereinigt hat, und zweitens ist auch die Löslichkeit des d Körpers, wie man wohl annehmen darf, eine geringere, da die Lösung ja einen neuen Körper enthält. Daher wird der Prozentgehalt an d doch noch schwach abnehmen, da ja die Gewichtsmenge durch Zusatz von l stärker zunimmt, als d verbraucht

wird. Die Curve wird solange ähnlich der oberhalb der Umwandlungstemperatur gewonnenen verlaufen, bis für r Körper Sättigung eingetreten ist. Betrachten wir einmal die Lösung in diesem Moment. (Fig. II.) Zu der an d und r gesättigten Lösung wird l gegeben. Es wird d verbraucht zur Bildung von r. Da dieser aber von der Lösung nicht mehr aufgenommen wird, wird er ausgeschieden. Die Löslichkeitscurve erleidet also in diesem Punkte einen Knick. Bei welcher Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes auch die Versuche vorgenommen werden, immer wird dieser Punkt vorhanden sein. Er wird sich nur mit steigender Temperatur der Mittellinie O B immer mehr nähern, um schliesslich im Umwandlungspunkt mit ihr zusammen zu fallen.

Die Curve C A (Fig. III) bezeichnet also die Serie von Lösungen, die bei wachsender Temperatur gesättigt sind an r + d.

Zu genau denselben Verhältnissen kommt man natürlich, wenn man von gesättigter l Lösung ausgeht und allmählich d hinzusetzt. Die Curve h g f wird genau dieselbe Form haben, wie d e f. Die Curve E A bezeichnet dann die Serie von Lösungen, die gesättigt sind an r + l.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Ladenburg habe ich versucht, die Ideen von Roozeboom an einem Beispiel durchzuführen. Leider mit recht ungünstigem Resultat, wie ich gleich vorausschicken will.

Ich untersuchte die Löslichkeitsverhältnisse am Natrium-Ammonium-Tartrat. Bei diesem Salz liegen die Bedingungen genau umgekehrt wie die von Roozeboom angenommenen. Das Racemat ist nur oberhalb der Umwandlungstemperatur, d. h. von 28°, aus der Lösung erhältlich. Unterhalb krystallisieren die Tartrate. Doch müssen sich die Untersuchungen auch hier sicher ausführen lassen.

Es handelte sich zunächst darum, Möglichkeiten zu gewinnen, wie die jedesmalig gelösten Mengen genau bestimmt

werden könnten. Ein Mittel bot mir die optische Aktivität der Lösungen. Aus der bekannten spezifischen Drehung eines Körpers kann man seinen Prozentgehalt in der Lösung berechnen, vorausgesetzt, dass das spezifische Gewicht und die beobachtete Ablenkung bestimmt sind. Es gilt die Gleichung:

$$\alpha_D = \frac{\alpha \,.\, 100}{p \,.\, s},$$

worin α_D die spezifische Drehung, α die beachtete Ablenkung, p der Prozentgehalt und s das spezifische Gewicht bedeutet. Es lässt sich α leicht bestimmen und auch s. Wie verhält es sich mit α_D? Ist α_D bekannt? Mit anderen Worten, ist sie bei jedem Prozentgehalt von Natrium-Ammonium-Tartra konstant? Dies musste zunächst nachgewiesen werden.

Ich stellte mir also Lösungen von verschiedenem Prozentgehalt — von 5 % bis 20 % — d Salz, der leichteren Herstellbarkeit wegen, dar und untersuchte sie bei bestimmter Temperatur ($t = 20^0$). Vorher ausgerechnete Mengen Salz wurden in den dazugehörigen Mengen Wasser, die abgewogen, nicht abpipettiert wurden, gelöst. Es war hierbei zu beachten, dass Natrium-Ammonium-Tartrat mit 4 Molekeln Krystallwasser krystallisiert. Um den richtigen Gehalt an wasserfreiem Salz zu bestimmen, musste die abgewogene Substanz daher mit

$$\frac{C_4H_4O_6NaNH_4}{C_4H_4O_6NaNH_4 + 4H_2O} = \frac{1}{1\,.\,38}$$

multipliziert werden. Die Lösungen wurden im Lippichschen Halbschattenapparat auf ihr optisches Verhalten untersucht. Ausserdem wurde ihr spezifisches Gewicht im Pyknometer genau bestimmt. Nun war bekannt α, p und s; α_D konnte daher berechnet werden. Folgende Tabelle gibt die gefundenen Resultate.

Prozentgehalt der Lösg.	Substanz	Lösung	Gewicht d. Lösung im Pyknomerter.	Wasser von 4° im Pyknometer.	Spezif. Gew. der Lösg.	Abgelesener Drehungswinkel.	Spezif. Drehung.
5,2729	0,9196 g.	12,6380 g.	2,0650 g.	1,9956 g.	1,0348	1,780°	32,62°
10,325	1,7978 „	12,6163 „	2,1224 „	„	1,0635	3,630°	33,06°
10,333	1,7661 „	12,3847 „	2,1220 „	„	1,0634	3,625°	32,99°
15,045	2,6174 „	12,6056 „	2,1820 „	„	1,0934	5,460°	33,19°
18,302	3,1817 „	12,6185 „	2,2214 „	„	1,1131	6,780°	33,28°
20,602	3,5785 „	12,5737 „	2,2560 „	„	1,1305	7,720°	33,15°

Die spezifische Drehung kann als konstant betrachtet werden, obgleich das Anfangsglied von den anderen etwas abweicht. Dieser Fehler muss als Versuchsfehler betrachtet werden, wenn man bedenkt, dass bei dem ersten Glied α mit $\frac{100}{p} = \frac{100}{5} = 20$ multipliziert wird. Ein Versuchsfehler von $^1/_{100}$ Grad ergibt schon einen Fehler von 0,2%. Es ist also

$$\alpha_D = 33{,}1^\circ.$$

Diese Methode ist so lange recht schön, und gut zu verwenden, so lange die Lösung nur einen optisch aktiven Körper enthält. Denn in einer nach rechts drehenden Lösung, zum Beispiel, zeigt der Drehungswinkel nur an, wie viel wirksame Substanz an d vorhanden ist. Daneben kann natürlich noch d Substanz enthalten sein, deren Drehvermögen aber durch die gleiche Menge l Körper aufgehoben ist. Um also in einer Flüssigkeit, die l und d oder

r und d enthält, allen d-Gehalt bestimmen zu können also auch den, dessen Drehfähigkeit durch l absobiert ist, muss man noch den Gesamtprozentgehalt, der überhaupt in der Lösung enthalten ist, feststellen. Ich suchte daher nach einer hierzu geeigneten Methode.

Naheliegend war folgende. In dem mit einer bestimmten Menge von Lösung versehenen Tiegel wurde der Wassergehalt abgedunstet und nun die Menge des zurückgebliebenen Salzes bestimmt. Hierbei machte sich aber sehr störend bemerkbar, dass die Krystalle ausserordentlich viel Mutterlauge einschlossen, welches sie nur sehr langsam abgaben. Eine genaue Bestimmung des lufttrockenen Salzes, das noch 4 Mol. Krystallwasser enthielt, war daher nicht möglich. Ich versuchte daher auch dieses zu vertreiben, indem ich die Tiegel im Trockenschrank auf 110° erhitzte. Auch dieser Weg führte nicht zum Ziele. Das anhaftende Wasser ging so langsam fort, dass bei dem dauernden Erhitzen sich das Salz inzwischen zersetzte. Ein konstantes Gewicht wurde nicht erreicht.

Zu einer anderen, besseren Methode gelangte ich auf Umwegen. Ich bestimmte den Natrium-Gehalt des Natrium-Ammonium-Salzes als Sulfat. Diese Methode ist zwar umständlich, doch kann so der Gehalt am $C_4H_4O_6NaNH_4$ genau festgestellt werden. Die abgewogene Menge von Lösung wurde in ein Platintiegel zur Trockene verdampft und nun mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Jetzt wurde ganz vorsichtig von obenher der zugedeckte Platintiegel erhitzt, wobei die Masse vollständig verkohlte. Allmählich wurde die Flamme vergrössert und schliesslich der Tiegel von unten stark erhitzt und so der letzte Rest von organischer Substanz vertrieben.

Schon nach wenigen Malen zeigten die stets doppelt ausgeführten Analysen ausserordentlich gute Uebereinstimmung.

Nun waren also alle Bedingungen erfüllt. Aus den Sulfat-Analysen konnte ich den Gehalt an d+r oder d+(d+l) bestimmen und mit Hilfe der optischen Drehung den

Gehalt an wirksamen d. Es konnten daher die einzelnen Teile berechnet werden.

Bevor ich zur Beschreibung der Versuche komme, will ich noch erwähnen, dass ich mir die nötige l Weinsäure selbst darstellte. Ich löste 100 gr. Traubensäure in heissem Wasser, gab dazu Cinchonin im Verhältniss von 1 Mol. Cinchonin auf 2 Mol. Traubensäure und erhitzte so lange unter Zusatz von Wasser, bis sich alles Cinchonin gelöst hatte. Die Lösung wurde heiss filtriert und sich nun 24 Stunden selbst überlassen. Es schieden sich schöne Krystalle von saurem l weinsaurem Cinchonin ab, während das saure d-weinsaure Cinchonin, seiner leichteren Lösbarkeit wegen, zum grössten Teil in der Lösung verblieb. Die Krystalle wurden auf einem Büchnerschen Trichter abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Da aber doch nicht anzunehmen war, dass das d-weinsaure Salz quantitativ in der Lösung geblieben war, wurden die Krystalle noch einmal in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und die Lösung wiederum 24 Stunden stehen gelassen. Die jetzt gebildeten Krystalle konnten als ausschliesslich l Weinsäure enthaltend angesehen werden. Sie wurden von der Lösung abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Nun wurden sie wieder in Wasser gelöst und zur Zerlegung des l weinsauren Cinchonins Ammoniak zugegeben. Das Cinchonin als schwächere Base fiel aus, während die l Weinsäure als l weinsaures Ammonium in Lösung blieb.

Die Lösung wurde abgesaugt und nun so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis auch die letzten Spuren von überschüssigem Ammoniak verschwunden waren. Die jetzt völlig neutral reagierende Lösung wurde mit Bleiacetat behandelt, wodurch die l Weinsäure als Bleitartrat ausfiel. Das vorhergehende völlige Vertreiben von überschüssigem Ammoniak war notwendig, weil das weinsaure Blei in ammoniakalischer Flüssigkeit etwas löslich ist. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es bildete sich Schwefelblei, das ausfiel, die freigewordene l Weinsäure blieb in Lösung. Nach 1 tägigem

Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt. Aus ganz konzentrierter Lösung schied sich die Säure in schönen Krystallen ab. Die Ausbeute war jedoch äusserst gering. Sie liess sich etwas verbessern, dadurch dass das Schwefelblei noch mehrere Male längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Es waren doch noch relativ beträchtliche Mengen Bleitartrat darin enthalten, die aber wegen der intensiv dunklen Farbe des Schwefelbleis nicht zu erkennen gewesen waren.

Aus dieser Säure wurde nun, ebenso wie aus der käuflichen — jedoch durch Umkrystallisieren erst noch einmal gereinigten — d-Weinsäure, das Natrium-Ammonium-Tartrat hergestellt. Beide Salze wurden selbstverständlich vor der Ingebrauchnahme auf ihren Gehalt an wirksamen d- und l-Tartrat genau untersucht.

Die Löslichkeitsversuche unterhalb der Umwandlungstemperatur wurden bei 13°C ausgeführt. Diese verhältnismässig niedere Temperatur erreichte ich dauernd nur im Winter. Und auch dann musste mein Thermostat, in dem die Fläschchen mit Hilfe eines kleinen Heissluft-Motors geschüttelt wurden, von den gewöhnlich üblichen insofern etwas abweichend eingerichtet werden, als für ständig zu- und ablaufendes kühles Leitungswasser gesorgt werden musste. Selbstverständlich war daneben zur genauen Regelung der Temperatur eine Heizflamme mit Gaszufuhrregulierungsapparat notwendig. Da sich in letzterem wegen der niedrigen Temperatur die im Leucht-Gase enthaltenen Wasserdämpfe zum Teil kondensierten, und so die Gaszufuhr bald vollständig abgesperrt wurde, mussten Chlorcaliumrohre vorgeschaltet werden, die täglich zweimal gewechselt wurden. Diese ganzen Vorbereitungen nahmen natürlich längere Zeit in Anspruch.

Ich schüttelte nun zunächst während mehrerer Tage d-Natrium-Ammonium-Tartrat zur Herstellung einer bei 13°C gesättigten Lösung. Diese wurde dann auf ihren Gehalt an wasserfreiem Salz untersucht. Hier mussten beide oben be-

schriebenen Methoden dasselbe Resultat zeitigen, da ja nur d-Körper vorhanden war.

Die Analysen ergeben folgendes Resultat:

I. Analyse mit Hilfe der specifischem Drehung.

$$\alpha_D = \frac{\alpha \,.\, 100}{p \,.\, s}.$$

$$p = \frac{\alpha \,.\, 100}{\alpha_D \,.\, s}$$

$$\alpha = 8{,}100^0$$

$$s = 1{,}135^0$$

$$\alpha_D = 33{,}1^0$$

$$p = \frac{8{,}100 \,.\, 100}{33{,}1 \,.\, 1{,}135},$$

$$\mathbf{p = 21{,}55\,\%}.$$

II. Analyse mit Hilfe der Sulfatbestimmung.

Lösung 1,1558 gr.

Rückstand: 0,0937 gr. Na_2SO_4

$$\frac{2 \,.\, C_4H_4O_6NaNH_4}{Na_2SO_4 \,.\, 1{,}1558} = \frac{x}{0{,}0937},$$

$$\mathbf{x = 21{,}58\,\%}.$$

Zu dieser Lösung wurde nun allmählich l-Satz hinzugegeben. Um ganz sicher zu gehen, dass die Lösungen stets an d-Körper gesättigt wären, setzte ich den einzelnen zu untersuchendeu Mengen etwas festes d-Salz als Bodenkörper hinzu. Die kleinen Fläschchen wurden mehrere Tage ohne Unterbrechung geschüttelt und die entstandenen Lösungen durch die Abeggsche Pipette filtriert. Diese besteht aus zwei gleichen Hälften, zwischen denen sich eine kleine mehrfach durchlochte Glasplatte befindet auf der ein Filtrierblättchen liegt. Zusammengehalten werden die Teile durch einen straff aufsitzenden Gummischlauch. Die Pipette bietet

den Vorteil, dass durch sie mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe eine Lösung rasch abgesaugt werden kann. Ich benutzte sie, da die wegen ihres allmählich immer höher werdenden spezifischen Gewichtes ziemlich dicken Lösungen durch ein gewöhnliches Filter schlecht vom Bodenkörper zu trennen waren.

Die so erhaltenen Lösungen wurden nun untersucht 1. auf ihr optisches Verhalten im Polarisationsapparat, 2. auf ihr spezifisches Gewicht im Pyknometer, 3. auf ihren Prozentgehalt mittelst der Sulfatbestimmung.

Die Ablenkung nahm, wie zu erwarten war, ab, das spezifische Gewicht und der Prozentgehalt zu.

Aber die Art der Abnahme der Drehung stimmte nicht mit der Art der Zunahme des Prozentgehaltes überein. Der Prozentgehalt erwies sich schon von der ersten Doppelanalyse an als bedeutend höher, als nach der zugegebenen Menge an l Körper zu erwarten war. Andererseits nahmen die beobachteten Ablenkungen viel schneller ab, als vorauszusehen war. Der höhere Prozentgehalt wäre wohl durch die Annahme zu erklären, dass sich von dem Bodenkörper etwas aufgelöst hätte. Dann müsste aber, da der Bodenkörper aus d-Salz besteht, die Ablenkung ausserordentlich langsam abnehmen. Da aber gerade das Gegenteil hiervon stattfindet, so bestehen hier Widersprüche, für die ich eine Erklärung nicht gefunden habe.

B.

Ueber partiell-racemische Verbindungen in Lösungen.

Eine der drei von Pasteur entdeckten Methoden zur Spaltung racemischer Verbindungen ist die, welche durch Anlagerung des racemischen Körpers an aktiven Substanzen erreicht wird. Wir haben sie oben schon kennen gelernt bei der Darstellung der l-Weinsäure aus Traubensäure mittelst Cinchonin. Sie beruht darauf, dass die aktive Substanz mit den einzelnen Komponenten Verbindungen ein-

geht, die infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit von einander getrennt werden können.

Nicht immer tritt aber eine Spaltung dieser Art ein. Ladenburg[1]) hat zusammen mit W. Herz[1]) am pyroweinsauren Chinin gezeigt, dass sich unter gewissen Bedingungen partiell-racemische Verbindungen bilden können. Das heisst bei bestimmten Temperaturen ist der racemische Körper imstande, sich mit der zugefügten aktiven Verbindung, also Chinin zu vereinigen, ohne sich erst in seinen Komponenten zu spalten. Diese Erscheinung wurde durch die Untersuchung von Ladenburg[2]) und Doctor[2]) über traubensaures Strychnin auf das glänzendste bestätigt. Es konnte nicht nur festgestellt werden, dass dieser partiell-racemische Körper existenzfähig ist, sondern seine Umwandlungstemperatur wurde auch genau bestimmt, was bei dem pyroweinsauren Chinin unterblieben war. Später sind dann noch verschiedene andere partiell-racemische Verbindungen nachgewiesen worden. Ausser Bobertag[3]) haben sich besonders Kipping[4]), und Mc. Kenzie[5]) auf diesem Gebiete Verdienste erworben.

Die Umwandlungstemperatur von traubensauren Strychnin liegt nach Ladenburg und Doctor bei $29^1/_2{}^0$C. Das neutrale traubensaure Salz wurde in schönen langen farblosen Nadeln erhalten, die bei 222° schmolzen und $6^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthielten. Es löste sich ebenso wie die oberhalb $29^1/_2{}^0$ erhaltenen Tartrate, wenn auch schwer, in Wasser. Behält es in der Lösung seinen Racem-Charakter bei, oder zerfällt es darin in seinen Komponenten?

Zur Entscheidung dieser Frage schlägt wieder Roozeboom vor, genaue Löslichkeitsbestimmungen zu machen.

Die Verhältnisse liegen hier etwas anders als beim Natrium-Ammonium-Racemat. Bei letzterem waren die beiden aktiven Salze einander völlig gleichwertig. Sie hatten gleichen

---

[1]) Berichte 31. 524. 937.
[2]) Berichte 31. 1969., 32. 50.
[3]) Berichte 36. 1649.
[4]) Proceedings Chem. Soc. 19. 286.
[5]) Proceedings Chem. Soc. s. C. 1902. I. 110.

Schmelzpunkt, gleichen Krystallwassergehalt, gleiche Löslichkeit und gleich starke entgegengesetzte specifische Drehung. Alle diese Uebereinstimmungen finden sich bei den Strychninsalzen nicht vor. Nach Ladenburg und Doctor schmilzt d-weinsaures Strychnin bei 228°, l weinsaures dagegen bei 242°. Der Krystallwassergehalt beträgt bei d-Salz 7 Mol. beim l Salz nur $3^1/_2$ Mol. Die Löslichkeiten sind bei allen untersuchten Temperaturen verschieden, und die spezifischen Drehungen steigen bei wachsendem Gehalt ungleich schnell an. Infolgedessen ist es klar, dass die Löslichkeitskurven der beiden Tartrate nicht gleichwertig, d. h. unsymmetrisch verlaufen werden. Man muss also, um die Kurven vollständig zu erhalten, sowohl von gesättigter d-Lösung als auch von gesättigter l Lösung ausgehen. (Fig. IV.)

Arbeitet man oberhalb der Umwandlungstemperatur, so wird eine Kurve acb entstehen unterhalb dagegen defgh oder iklmn. Da bei gleicher Temperatur vom d-Körper mehr gelöst wird als vom l Körper, so muss natürlich Oa länger sein als Ob.

Beim Suchen nach Methoden zur genauen Bestimmung der gelösten Salzmengen stiess ich auch hier wieder auf Schwierigkeiten. Und zwar liegt der Fall hier genau umgekehrt wie beim Natrium-Ammonium-Tartrat. Während dort durch einfaches Abdunsten des Wassers der Gehalt nicht bestimmbar war, war dies hier wohl möglich. Andererseits liess sich dort die Drehung leicht feststellen, hier nicht. Dies letztere beruhte darauf, dass die Löslichkeit der beiden Strychnintartarte äusserst gering ist. Um also genügende Punkte der Kurve zu erhalten, musste die Gesamtmenge des allmählich hinzuzugebenden Salzes in so kleine Teile zerlegt werden, dass die jedesmaligen Drehungsunterschiede äusserst gering waren. Schon ein Ablesungsfehler von wenigen Tauselndsteln Grad gab daher ausserordentliche Fehler. Wenn nun auch der Polarisationsapparat, der mir zur Verfügung stand, ein sehr vorzüglicher war, so liessen sich derartig kleine Fehler nicht vermeiden. Ich musste daher von dieser Methode vollständig Abstand nehmen. Die andere gibt je-

doch nur summarisch an, wieviel Substanz überhaupt gelöst ist. Ein Mittel zur Bestimmung der einzelnen Komponenten war nur gegeben in der Menge des zugegebenen festen Körpers. Ich setzte also dabei voraus, dass sich alles zugegebene Salz gelöst habe.

Diese Annahme konnte ich aber machen, da mit Sicherheit zu erwarten war, dass die äusserst kleinen Mengen sich bei mehrtägigem Schütteln in dem verhältnismässig grossen Volumen der Flüssigkeit lösen würden.

Ich führte meine Versuche aus einmal bei 13°C., also bei einer Temperatur wo Racemat beständig ist, und zweitens bei 30°C., also unmittelbar oberhalb der Umwandlungstemperatur.

Ich stellte mir zunächst eine bei 13° gesättigte Lösung von d-Strychnintartrat her. Von dieser wurden genau bestimmte Mengen auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und darauf die Tiegel im regulierten Trockenschrank 8—10 Stunden auf 110° erhitzt. Die Analysen ergaben:

I. Lösung 14,8353 gr.	II. Lösung 14,8618 gr.
Rückstand 0,2224 gr.	Rückstand 0,2231 gr.

Gehalt an wasserfreiem d-Tartrat

I. **1,50** % II. **1,51** %

Das spezifische Gewicht der Lösung betrug 1,005.

Von dieser Lösung wurden nun mittelst einer 50 ccm. Pipette, deren Inhalt zu 50,3066 ccm. aq 4° bestimmt war, je 50,3066 ccm. in Fläschchen gefüllt und mit festem l Salz versetzt. Das Gewicht der abpipetierten Lösung betrug jedesmal:

$$50{,}3066 \cdot 1{,}005 = 50{,}5581 \text{ gr.}$$

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1.

Gewicht des zugegebenen Strychnin-l-tartrats, welches natürlich wie bei allen folgenden Analysen $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthielt:

0,0823 gr. = **0,151** % ohne Wasser.

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8622 gr. II. Lösung 14,8602 gr.
Rückstand 0,2420 „ Rückstand 0,2417 „

Gehalt an wasserfreiem Strychnintartrat:
Gefunden: I. 1,629 % II. 1,627 %
Der Gehalt an d-bestimmt sich daher auf
1,628—0,151 = **1,477** %

2.

Gewicht des zugegebenen Strychnin-l-tartrates:
0,1619 gr. = **0,2961** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8281 gr. II. Lösung 14,8316 gr.
Rückstand 0,2583 „ Rückstand 0,2591 „

Gehalt an wasserfreiem Strychnintartrat:
Gefunden: I. 1,742 % II. 1,744 %
Der Gehalt an d-Salz berechnet sich daher auf
1,743—0,2961 =**1,4469** %

3.

Gewicht des zugegebenen l-Tartrats:
0,2107 gr. = **0,3857** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8312 gr. II. Lösung 14,8391 gr.
Rückstand 0,2500 „ Rückstand 0,2497 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:
Gefunden: I. 1,685 % II. 1,681 %
Der Gehalt an d-Salz berechnet sich zu:
1,683—0,3857 = **1,2975** %

4.

Gewicht des zugegebenen l-Tartrats:
0,2725 gr. = **0,4975** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8268 gr. II. Lösung 14,8475 gr.
Rückstand 0,2484 „ Rückstand 0,2492 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:
Gefunden: I. 1,675 % II. 1,678 %

Der Gehalt an d-Salz berechnet sich zu:
1,6765—0,4975 = **1,1790** %

5.

Gewicht des zugegebenen l-Tartrats:
0,3432 gr. = **0,6260** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8250 gr.	II. Lösung 14,8230 gr.
Rückstand 0,2475 „	Rückstand 0,2468 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:
Gefunden: I. 1,669 % II. 1,664 %
Der Gehalt an d-Salz berechnet sich zu:
1,6665—0,626 = **1,0405** %

6.

Gewicht des zugegebenen l-Tartrats:
0,4048 gr. = **0,7375** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8250 gr.	II. Lösung 14,8541 gr.
Rückstand 0,2498 „	Rückstand 0,2506 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:
Gefunden: I. 1,683 % II. 1,686 %
Der Gehalt an d-Salz berechnet sich zu:
1,6845—0,7375 = **0,9470** %

7.

Gewicht des zugegebenen l-Tartrats:
0,4699 gr. = **0,815** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8441 gr.	II. Lösung 14,8456 gr.
Rückstand 0,2478 „	Rückstand 0,2483 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:
Gefunden: I. 1,668 % II. 1,672 %
Der Gehalt an d-Salz berechnet sich zu:
1,670—0,855 = **0,815** %

Um, von gesättigter l-Lösung ausgehend, die gleichen Untersuchungen ausführen zu können, musste ich mir erst diese Lösung darstellen. Nach mehrtägigem Schütteln ergaben die Analysen:

I. Lösung 14,8258 gr. II. Lösung 14,8238 gr.
Rückstand 0,1495 „ Rückstand 0,1502 „

Gehalt an wasserfreiem l-Salz:

I. **1,009** % II. **1,0115** %

Das spezifische Gewicht betrug 1,003.

Die 50 ccm Pipette enthielt also:

$50.3066 . 1{,}003 = 50{,}49$ gr. Lösung.

Es wurden nun wieder je 50,49 gr. gesättigter l-Lösung bei 13° mit wachsendem Gehalt an d geschüttelt. Die Analysen ergaben:

1.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats ($+ 7\ H_2O$):

0,1002 gr. = **0,1716** % (ohne Wasser).

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8097 gr. II. Lösung 14,5685 gr.
Rückstand 0,1736 „ Rückstand 0,1662 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 1,17 % II. 1,142 %

Der Gehalt an l berechnet sich zu:

1,1700—0,1716 = **0,9984** %

2.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats:

0,1924 gr. = **0,329** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8402 gr. II. Lösung 14,8231 gr.
Rückstand 0,1965 „ Rückstand 0,1980 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 1,323 % II. 1,334 %

Der Gehalt an l berechnet sich zu:

1,328—0,329 = **0,999** %

3.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats:

0,2899 gr. = **0,494** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8387 gr. II. Lösung 14,8486 gr.
Rückstand 0,2223 „ Rückstand 0,2230 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 1,499 % II. 1,50%

Der Gehalt an l berechnet sich zu:

1,5000—0,494 = **1,006** %

4.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats:

0,3814 gr. = **0,650** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8356 gr. II. Lösung 14,8422 gr.
Rückstand 0,2342 „ Rückstand 0,2353 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 1,580 % II. 1,583 %

Der Gehalt an l berechnet sich zu:

1,581—0,650 = **0,931** %

5.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats:

0,4771 gr. = **0,812** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8250 gr. II. Lösung 14,8077 gr.
Rückstand 0,2400 „ Rückstand 0,2381 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 1,618 % II. 1,609 %

Der Gehalt an l berechnet sich zu:

1,613—0,812 = **0,801** %

Die in den beiden Untersuchungsserien erhaltenen Werte lassen sich als die Äste einer Löslichkeitskurve aufzeichnen.

Als Abscisse wird der Gehalt am d, als Qrdinate der Gehalt am l eingetragen. Die beiden Teile treffen nahezu genau auf einander, die kleine Differenz kann als Analysenfehler betrachtet werden. Die Kurve zeigt die beiden erwarteten Knicke. Ihre Lage ist natürlich verschieden, wegen der verschiedenen Löslichkeiten der Tartrate. Die Theorie

von Roozeboom ist also unterhalb der Umwandlungstemperatur vollständig bestätigt.

Dieselben Untersuchungen wurden nun bei 30° C, d. h. unmittelbar oberhalb der Umwandlungstemperatur durchgeführt.

Ich ging zunächst wieder von gesättigter d-Lösung aus. Die Analyse der reinen gesättigten d-Lösung ergab folgendes:

I. Lösung 14,8517 gr. II. Lösung 14,8359 gr.
Rückstand 0,3597 „ Rückstand 0,3591 „

Gehalt an wasserfreiem d-Salz.

I. **2,42**% II. **2,419**%

Das spezifische Gewicht betrug 1,0025.

Von dieser Lösung wurden nun wieder je 50,3066 ccm. = 50,48 gr. mit wachsendem Zusatz von l Salz geschüttelt. Die Analysen ergaben:

1.

Gewicht des zugegebenen l-tartrats (+ $3^1/_2$ Mol. H_2O):

0,1531 gr.

ausgedrückt in Prozenten wasserfreien Salzes: **0,281**%.

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,6936 gr. II. Lösung 14,8014 gr.
Rückstand 0,3767 „ Rückstand 0,3797 „

Gehalt an wasserfreiem Salz

I. 2,565% II. 2,561%

Der Gehalt am d berechnet sich zu:

2,563 — 0,281 = **2,282**%

2.

Gewicht des zugegebenen l Tartrats:

0,3029 gr. = **0,554**%

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8564 gr. II. Lösung 14,8857 gr.
Rückstand 0,3785 „ Rückstand 0,3818 „

Gehalt am wasserfreiem Salz:

I. 2,549% II. 2,561%.

Der Gehalt an d berechnet sich zu

2,555 — 0,554 = **2,001**%.

3.

Gewicht des zugegebenen l-tartrats:

0,4501 gr. = **0,821**%.

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8844 gr.	II. Lösung 14,9167 gr.
Rückstand 0,3823 „	Rückstand 0,3839 „

Gehalt am wasserfreiem Salz:

I. 2,57% II. 2,569%.

Der Gehalt am d berechnet sich zu:

2,57 — 0,821 = **1,749** %.

4.

Gewicht des zugegebenen l-Tartrats:

0,5976 gr. = **1,086**%.

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8602 gr.	II. Lösung 14,9110 gr.
Rückstand 0,3895 „	Rückstand 0,3898 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 2,62% II. 2,61%

Der Gehalt an d berechnet sich zu:

2,615 — 1,086 = **1,529**%.

5.

Gewicht des zugegebenen l-Tartrats:

0,7534 gr. = **1,364**%.

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,9280 gr.	II. Lösung 14,9051 gr.
Rückstand 0,3953 „	Rückstand 0,3989 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 2,641% II. 2,675%

Der Gehalt am δ berechnet sich zu:

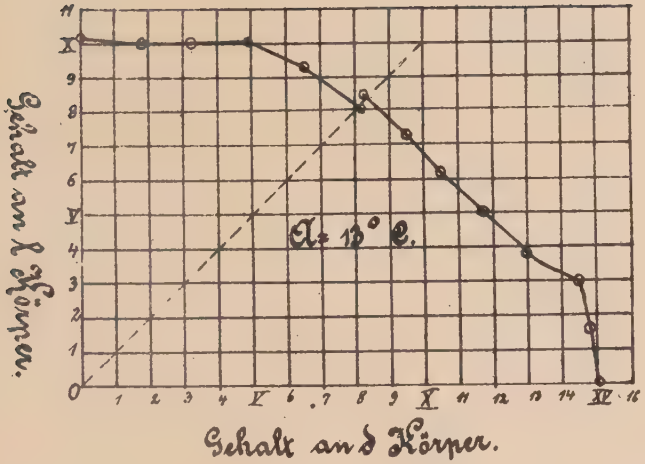
2,658 — 1,364 = **1,294**%.

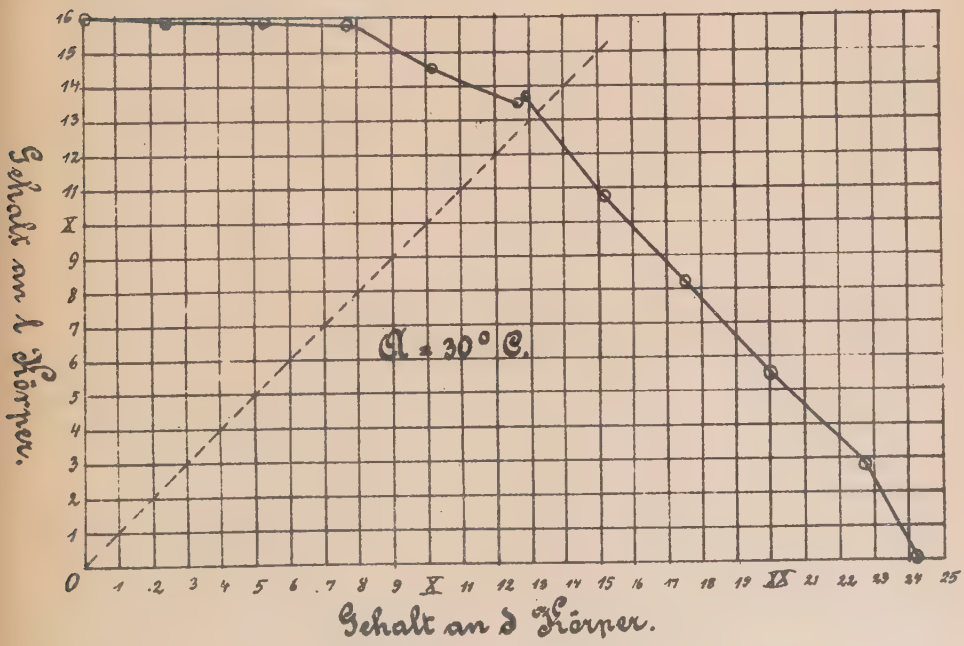
Nun stellte ich mir gesättigte l Lösung (t = 30°C.) her. Die Analysen ergaben:

I. Lösung 14,8967 gr.	II. Lösung 14,8916 gr.
Rückstand 0,2377 „	Rückstand 0,2381 „

Gehalt an wasserfreiem l Salz:

I. **1,594**% II. **1,60**%.


Gehalt an l Körner.
A = 15° C.
Gehalt an d Körper.


Gehalt an l Körner.
A = 30° C.
Gehalt an d Körper.

Das spezifische Gewicht betrug: 1,001.

Von dieser Lösung wurden wieder je 50.3066.1,001 = 50,38 gr. mit wachsendem Zusatz von d Salz untersucht. Die Analysen ergaben folgendes:

1.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats (+ 7 Mol. H_2O):

0,1445 gr.

umgerechnet auf Prozente wasserfreien Salzes:

0,2479%.

Nach dem Schütteln.

I. Lösung	14,8085 gr.	II. Lösung	14,8296 gr.
Rückstand	0,2715 „	Rückstand	0,2747 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 1,830% II. 1,851%.

Der Gehalt am 1 berechnet sich zu:

1,840 — 0,2479 = **1,5921%.**

2.

Gewicht des zugegebenen d Tartrats:

0,2999 gr. = **0,512%.**

Nach dem Schütteln:

I. Lösung	14,8198 gr.	II. Lösung	14,8878 gr.
Rückstand	0,3109 „	Rückstand	0,3114 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 2,097% II. 2,092%.

Der Gehalt am 1 berechnet sich zu:

2,0945 — 0,512 = **1,5825 %**

3.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats:

0,4509 gr. = **0,768 %**

Nach dem Schütteln:

I. Lösung	14,8381 gr.	II. Lösung	14,8519 gr.
Rückstand	0,3471 „	Rückstand	0,3492 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 2,338 % II. 2,348 %

Der Gehalt am 1 berechnet sich zu:

2,342 — 0,768 = **1,574 %**

4.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats:

0,6047 gr. = **1.028** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,8492 gr. II. Lösung 15,0151 gr.
Rückstand 0,3664 „ Rückstand 0,3736 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 2,468 % II. 2,482 %

Der Gehalt an l berechnet sich zu:

2,475 — 1,028 = **1,447** %

5.

Gewicht des zugegebenen d-Tartrats:

0,7495 gr. = **1,271** %

Nach dem Schütteln:

I. Lösung 14,9296 gr. II. Lösung 14,7487 gr.
Rückstand 0,3904 „ Rückstand 0,3852 „

Gehalt an wasserfreiem Salz:

I. 2,617 % II. 2,61 %

Der Gehalt an l berechnet sich zu:

2,614 — 1,271 = **1,343** %

Zeichnet man die so erhaltenen Werte in ein Coordinatensystem ein, dessen Abscisse wieder der Gehalt an dem d Körper und dessen Ordinate der Gehalt am l-Körper ist, so erhält man wieder zwei Kurvenäste, deren Gestalt jedoch wesentlich verschieden ist von dem System, das bei 13° erhalten worden ist. Der d-Ast verläuft im wesentlichen so, wie zu erwarten war. Der erste Punkt liegt allerdings etwas ausserhalb der gesetzmässigen Linie, doch ist die Differenz so gering, dass ein Analysenfehler auzunemen ist. Die Kurve bestätigt jedenfalls deutlich die Theorie von Roozeboom.

Der l-Ast zeigt dagegen wieder einen Knick. Dass dieser nicht von einer in diesem Moment beginnenden Ausscheidung von Racemkörper herrührt, ist sicher. Denn bei 30° ist kein Racemkörper existenzfähig. Mithin muss die

Erscheinung einen anderen Grund haben. Es ist auffällig, dass zwischen den beiden Punkten der Kurve, zwischen denen der Knick stattfindet, der Prozentgehalt an d + l genau gleich ist dem Gehalt der gesättigten d-Lösung. Es ist klar, dass bis zu diesem Punkte der d Körper sich ohne weiteres lösen wird, ohne Neigung, den schon in der Lösung vorhandenen l-Körper zu verdrängen. Von diesem Moment jedoch an erschwert der l-Körper die Auflösung, was ja völlig natürlich ist, da seine chemische Zusammensetzung der des d-Körpers gleich ist; oder mit anderen Worten, der jetzt neu hinzukommende d Körper wird sich nur auflösen, wenn Teile des l-Körpers aus der Lösung ausscheiden.

So ist auch diese Erscheinung erklärt. Immerhin eignet sich dieser Kurvenast nicht für obige Zwecke. Wesentlich ist, dass an dem d-Ast die Theorien sich bestätigt gefunden haben.

II.

Ueber das Verhalten von ortho- und para-Nitrochinaldin gegen einige Aldehyde.

Nachstehende Untersuchungen schliessen sich unmittelbar an die Arbeit von A. Schmidt[1]): „Ueber das Verhalten der Nitrochinaldine gegen einige Aldehyde", an.

Die beiden Nitrochinaldine unterscheiden sich in ihrer Fähigkeit, mit den von mir angewandten Aldehyden Kondensationsprodukte zu bilden, wesentlich von einander. Para-Nitrochinaldin reagierte viel schneller und die Ausbeute war eine ungleich bessere als bei der Orthoverbindung. Obgleich bei allen Versuchen die Temperatur auf der gleichen Höhe, nämlich ca. 140° gehalten wurde trat als deutliches Zeichen der begonnenen Reaktion die Wasserabspaltung bei der Paraverbindung schon nach wenigen Minuten ein, und schon nach höchstens einer Stunde wurde die Masse fest. Bei der Orthoverbindung wurde erst nach längerem Erhitzen die Wasserabspaltung deutlich sichtbar und die Masse blieb auch nach mehrstündigem Erhitzen in flüssigem Zustande. Sie wurde auch nach dem Erkalten nicht fest, sondern bildete eine dicke zähe Masse. Die relativ grosse Menge der entstandenen Aldehydschmieren verhinderte die Krystallisation. Erst nachdem durch Aufkochen mit Alkohol die Schmieren zum Teil in diesem gelöst waren, schied sich beim Erkalten die Masse krystallinisch ab.

Auch die Löslichkeiten der entstandenen Produkte waren wesentlich verschieden. Während sich die Verbindungen

[1]) Inaugural Dissert. Breslau 1905.

des Orthonitrochinaldins in viel Alkohol, Benzol, Chloroform, wenn auch recht schwer, lösten, so versagten bei denen der Paraverbindung sämtliche gewöhnliche Lösungsmittel. Nur Anilin vermochte sie zu lösen, das dann aber zu besseren Rückgewinnung der Krystalle mit Alkohol verdünnt werden konnte. Eine Ausnahme bildete das durch Kondensation von Paranitrochinaldin mit Paratoluyaldehyd enstandene Produkt, welches sich in viel absolutem Alkohol löste.

Grosse Verschiedenheiten zeigten die neuen Körper auch bei der Bildung von Salzen. Mit denen des Orthonitrochinaldins gab Salzsäure z. B. Verbindungen, die nur in Lösungen beständig waren. Die der Paraverbindung gaben wohl salzsaure Salze, die sich abscheiden liessen; sie zersetzten sich aber bei wiederholten zur Reinigung notwendigen Umkrystallisieren. Eine Ausnahme bildete wieder das Kondensationsprodukt von Paratoluylaldehyd, dessen salzsaures Salz rein dargestellt werden konnte. Gemeinsam war allen Körpern der beiden Nitrochinaldine die ausserordentlich schwere Verbrennbarkeit. Die eigentliche Verbrennung war in heller Rotglut erst nach dem Einleiten von Sauerstoff zu erzielen. Vorher schmolz die Substanz wohl sie verbrannte jedoch nicht.

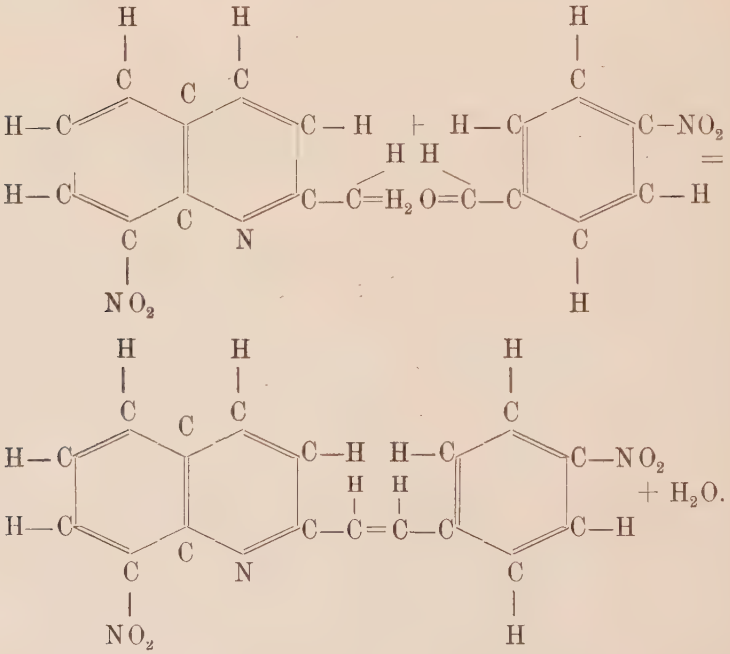
A.

Kondensation von Ortho-Nitrochinaldin mit Para-Nitrobenzaldehyd zu Para-Nitro-Benzyliden-Ortho-Nitrochinaldin.

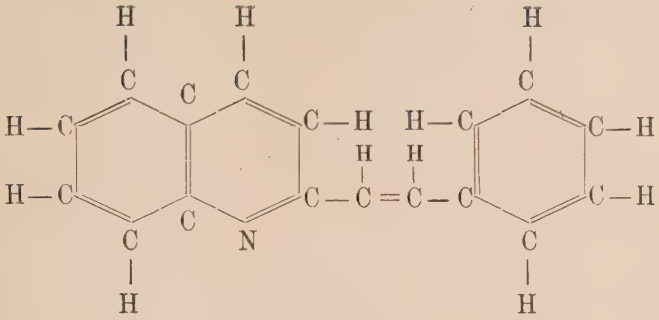
Ich liess beide Körper in ungefährem Molekulargewichtsverhältnis auf einander einwirken unter Zusatz von etwas Chlorzink zu Einleitung der Reaktion. 5 gr. Ortho-Nitrochinaldin wurden mit $4^1/_2$ gr. para-Nitrobenzaldehyd in einem kleinen Erlenmeyer im Oelbade auf ca. 140° erhitzt. Nach etwa einer Stunde begann eine Wasserabspaltung sichtbar zu werden. Nach weiterem 2—3 stündigem Erhitzen liess ich erkalten und kochte das entstandene zähe Oel kurze Zeit mit Alkohol auf. Beim Erkalten schieden sich schöne

tief dunkel gefärbte Krystalle ab, die zur Reinigung mehrere Male umkrystallisiert wurden. Als Lösungsmittel verwandte ich viel siedenden absoluten Alkohol. Die völlig reine Base schied sich in gelben seidenglänzenden Nadeln ab, die ausser in absolutem Alkohol etwas in heissem Chloroform und Benzol löslich waren. Sie schmolzen bei 222°.

Die chemische Umsetzung, die sich bei der Kondensation abgespielt hatte, wird in nebenstehender Gleichung veranschaulicht.



Für derartige Körper ist in jüngster Zeit eine neue Bezeichnungsart eingeführt worden. Gasda bezeichnet in seiner noch nicht veröffentlichten Arbeit auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Ladenburg den Körper, der durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Chinaldin entstanden ist, dessen Konstitution nebenstehende Zeichnung versinnbildlicht, mit α-Irazol. Dem obigen Körper käme danach der Name zu: ortho-Nitro-α-para-Nitro-Irazol.



α-Irazol.

Dass der erhaltene Körper tatsächlich der Theorie entsprach zeigte die Analyse:

Analyse:

0,1239 gr. Substanz ergaben:
0,0417 gr. H_2O.
0,2870 „ CO_2.
Berechnet auf $C_{17}H_{11}N_3O_4$:
H = 3,46%
C = 63,5%
Gefunden:
H = 3,77%
C = 63,17%.

Salze des ortho-Nitro-α-para-Nitro-Irazols.

Salzsaures Salz.

Ein Teil der Base wurde mit viel Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure erhitzt und gelöst. Im Filtrat fielen beim Erkalten kleine gelbe Nädelchen aus, die bei 222° — 223° schmolzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde das Salz analysiert. Die Analyse stimmte genau auf die Base. Diese war also als solche aus der salzsauren Lösung wieder ausgefallen, worauf ja allerdings der Schmelzpunkt schon hinwies.

Dass sich indes in der Lösung das salzsaure Salz gebildet hatte, dafür sprach einmal die grössere Löslichkeit —

in verdünntem salzsauren Alkohol löste sich die Base viel leichter als in Alkohol ohne Zusatz von Salzsäure, — dann aber auch die Darstellbarkeit des Platindoppelsalzes:

Das Platindoppelsalz:

$(C_{17}H_{11}N_3O_4HCl)_2PtCl_4$.

Zu der salzsauren Lösung der Base wurde eine alkoholische Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss gegeben. Sofort fielen gelbe Flocken aus, die sich als unlöslich in Alkohol und Äther erwiesen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und ohne Umkrystallisieren analysiert. Der Schmelzpunkt des Salzes liess sich nicht feststellen, da er oberhalb 285° lag.

Analyse:

0,1024 gr. Substanz ergaben:
0,0186 „ Pt.
Mithin gefunden
18,15% Pt.
Berechnet auf $(C_{17}H_{11}N_3O_4HCl)_2PtCl_4$
18,5% Pt.

Versuch einer Reduktion des ortho-Nitro-α-para-Nitro-Irazols.

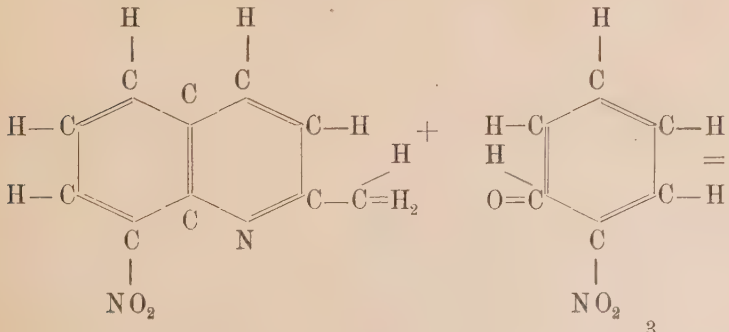
Zwei Gramm ortho-Nitro-α-para-Nitro-Irazol wurden mit 4 gr. granuliertem Zinn auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt nach Zusatz von starker Salzsäure. Nach kurzer Zeit trat lebhaftes Aufschäumen ein. Die Reaktion wurde so heftig, dass der Erlenmeyer, obgleich er recht geräumig war, zeitweise vom Wasserbade entfernt werden musste, da ein Überschäumen zu befürchten war. Nach ungefähr einer Stunde liess die Reaktion nach. Die Einwirkung wurde jedoch so lange fortgesetzt, bis sich sämtliches Zinn gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit wenigem ungelösten gelbbraunen Rückstand zusammen verdünnt und unter ständiger Kühlung mit festem Kali behandelt. Dabei schied sich zunächst das weisse Zinnhydroxyd, das zum Teil in überschüssigem Kali wieder in

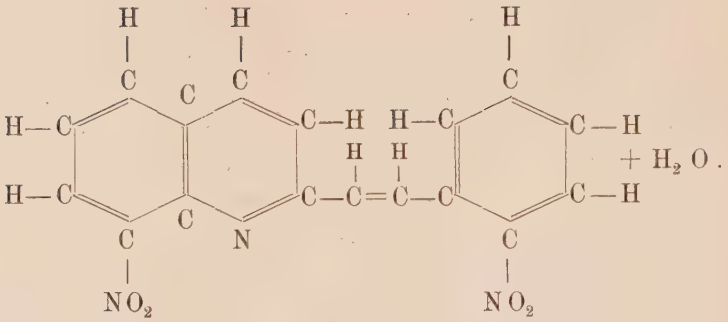
Lösung ging, und dann die reduzierte Base ab. Es wurde abgesaugt und der Niederschlag mit verdünnter Kalilauge ausgewaschen. Bei einer auf einem Platinblech vorgenommenen Prüfung erwies sich der Rückstand als noch ausserordentlich zinnhaltig. Die Versuche, die Base durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein darzustellen, scheiterten wegen der zu geringen Ausbeute. Der Versuch wurde wiederholt. Ich kondensierte 15 gr. ortho-Nitrochinaldin mit para-Nitrobenzaldehyd. Die Ausbeute betrug ca. 5 gr. Diese wurden mit 10 gr. Zinn in derselben Weise wie oben mit Salzsäure behandelt. Die reduzierte Base wurde wieder unter vorsichtiger Kühlung mit Kali gefällt, der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Der Rückstand wurde zur Trennung von dem mit ausgefallenen Zinnhydroxyd mit absolutem Alkohol kalt ausgeschüttelt. Alle Versuche, aus der erhaltenen absolut-alkoholischen Lösung die Base krystallisiert abzuscheiden, misslangen jedoch trotz längeren Kochens mit Tierkohle. Der Versuch der Reduktion muss daher als gescheitert betrachtet werden.

B.

Kondensation von ortho-Nitrochinaldin mit ortho-Nitrobenzaldehyd zu ortho-Nitro-Benzyliden-ortho-Nitrochinaldin-(ortho-Nitro-α-ortho-Nitro-Irazol).

Die bei der Einwirkung vorsichgehende Reaktion wird in nebenstehender Zeichnung veranschaulicht.





5 gr. ortho-Nitrochinaldin wurden mit ca. $4^1/_2$ gr. ortho-Nitrobenzaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink im Ölbade 3—4 Stunden auf 140° erhitzt. Es trat deutliche Wasserabspaltung ein. Das dicke Öl, das beim Erkalten zurückblieb, wurde mit Alkohol aufgekocht. Nach dem Erkalten schieden sich dunkle Krystalle ab, die löslich waren in viel heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. Zur Reingewinnung der Base wurden die Krystalle in viel Alkohol mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Nach dem Filtrieren bildeten sich beim Erkalten schöne, fleischfarbene Krystalle, die beim Ausfallen anfangs völlig farblos erschienen. Ihr Schmelzpunkt ergab sich zu 156°.

Trotz des schönen Aussehens und des glatten sich durch Umkrystallisieren nicht mehr ändernden Schmelzpunktes der Krystalle stimmte die Analyse nicht mit der Theorie überein. Der Fehler betrug auch bei einer noch einmal neu dargestellten Menge ca. 3 %. Auffällig war dabei das genaue Uebereinstimmen der Analysen.

I.		II.	
Substanz	0,1241 gr.	Substanz	0,076 gr.
H_2O	0,0450 „	H_2O	0,0295 „
CO_2	0,2765 „	CO_2	0,1695 „

Berechnet auf $C_{17}H_{11}N_3O_4$

C = 63,50 %

H = 3,46 %

Gefunden:

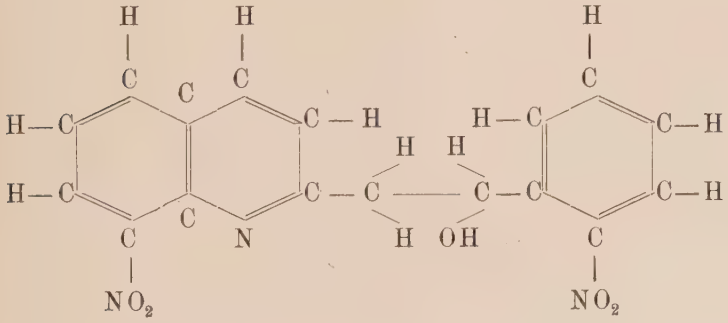
I. 4,06 % H. II. 4,35 % H.
60,70 % C. 60,80 % C.

Berechnet man dagegen die Base + 1 Mol. H_2O, also $C_{17}H_{11}N_3O_4 + H_2O$ so ergibt sich:

C = 60,3 %
H = 3,88 %

Für diese Formel stimmen also die Werte unter I. während die Werte unter II. etwas mehr abweichen, als nach der gewöhnlich gezogenen Fehlergrenze statthaft ist. Dies rührt aber wohl von der ausserordentlich geringen Menge der angewandten Substanz her.

Der Wassergehalt der Base ist auf zweierlei Art zu erklären. Entweder es hatte sich das Alkin gebildet, dessen Konstitution die untenstehende wäre, oder die Base enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die Frage zu entscheiden war erst möglich bei der Betrachtung des salzsauren Salzes. Ich will daher dessen Darstellung vorweg nehmen.



Das salzsaure Salz.

Die Base wurde in heissem salzsauren Alkohol gelöst. Nach dem Filtrieren schieden sich schöne Krystalle ab, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0,1110 gr. Substanz ergab:
0,0370 „ H_2O
0,2595 „ CO_2

Umgerechnet auf H und C ergibt sich:

H = 3,70 %
C = 63,72 %

Diese Zahlen stimmen aber genau auf die Base, für welche sie ja lauteten: H = 3,46 %, C = 63,50 %.

Daraus ergibt sich einmal, dass auch hier das salzsaure Salz nicht isoliert werden konnte, zum zweiten aber, dass bei der obigen Kondensation sich nicht das Alkin gebildet hatte, denn sonst hätte es auch aus der salzsauren Lösung als solches auskrystallisieren müssen.

Das Quecksilberdoppelsalz.

Zu der heissen salzsauren alkoholischen Lösung der Base wurde eine verdünnte alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid im Überschuss gegeben. Bei dem Erkalten krystallisierte das Quecksilberdoppelsalz in schönen gelbbraunen Nadeln aus, die bei 200° schmolzen.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)_2PtCl_4$.

Ich erhielt das Platindoppelsalz, als ich zu der heissen salzsauren Lösung der Base Platinchlorid in alkoholischer Lösung im Überschuss hinzufügte. Es fiel in Form von gelben Flocken aus, die in Alkohol und Äther unlöslich waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 244°. Ohne nochmaliges Umkrystallisieren wurde analysiert. Die Analyse ergab:

Substanz 0,1982 gr.
Platin 0,0362 „

oder in Prozenten ausgedrückt:

18,26 % Pt.

Berechnet für $(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)_2\ PtCl_4$
18,50 % Pt.

Das Golddoppelsalz.

$(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)\ AuCl_3$.

Zur Darstellung des Golddoppelsalzes wurde eine alkoholische Lösung von Goldchlorid zu der heissen salzsauren alkoholischen Lösung der Base im Überschuss hinzugegeben.

Es bildete sich sofort ein gelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 247°.

Analyse:

0,1776 gr. Substanz ergaben:
0,0522 gr. Au.

oder in Prozenten ausgedrückt:

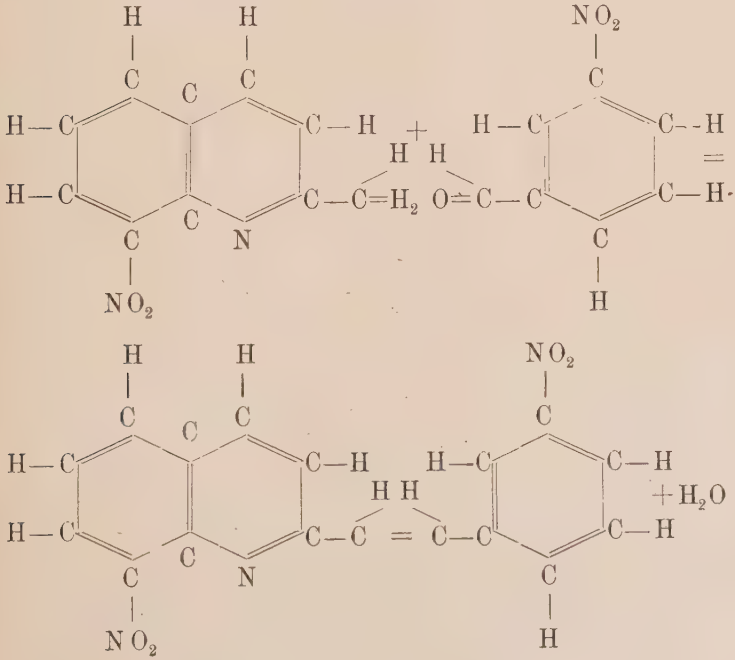
29,4 % Au.

Berechnet auf $(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)\,AuCl_3$
29,8 % Au.

C.

Kondensation von ortho-Nitrochinaldin mit meta-Nitrobenzaldehyd zu meta-Nitro-Benzyliden-ortho-Nitro-Chinaldin-(ortho-Nitro-α-meta-Nitro-Irazol).

Die bei der Kondensation vorsichgehende Reaktion ist nebenstehend dargestellt.



5 gr. ortho-Nitrochinaldin wurden mit $4^1/_2$ gr. meta-Nitrobenzoldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink im Ölbad 3—4 Stunden auf 140° erhitzt. Die fast schwarze ölige Masse, die neben deutlicher Wasserabspaltung nach dem Erkalten verblieb, wurde mit Alkohol aufgekocht. Beim Erkalten schieden sich braunrote Krystalle ab, die unlöslich waren in Wasser und Äther und die sich nur schwer in viel heissem Alkohol, heissem Chloroform und Benzol lösten. Sie wurden in viel Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Nach dem Filtrieren fielen im Filtrat schöne rotbraune Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 192° lag. Aber auch hier stimmte die Analyse nicht mit der Theorie überein.

Analyse:

0,1327 gr. Substanz ergaben:
0,0495 „ H_2O
0,2943 „ CO_2

oder umgerechnet auf Prozente H und C:

H = 4,18%
C = 60,48%

Für ortho-Nitro-α-meta-Nitro-Irazol ($C_{17}H_{11}N_3O_4$) lauten die Zahlen:

H = 3,46%
C = 63,50%

Nimmt man jedoch wieder die Addition von 1 Mol. H_2O an so ergibt sich:

H = 3,88%
C = 60,3%

Auch hier könnte wieder die Bildung des Alkins angenommen werden. Aus der Betrachtung des salzsauren Salzes geht jedoch hervor dass die Base 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Salze des ortho-Nitro-α-meta-Nitro-Irazol.

Das salzsaure Salz.

Die Base wurde in salzsaurem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der filtrierten Lösung schieden sich orangegelbe Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren analisiert wurden.

Analyse:

0,1576 gr. Substanz ergaben
0,0525 „ H_2O
0,3680 „ CO_2,

ungerechnet in Prozente von H und C:

H = 3,73%
C = 63,67%

Berechnet auf die Base:

H = 3,46%
C = 63,5%

Das salzsaure Salz hatte sich also nicht gebildet, die Base war als solche ausgefallen.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)_2PtCl_4$.

Das Salz fiel in gelben Flocken aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base nach Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung aus. Sein Schmelzpunkt lag bei 265° bis 266°.

Analyse:

0,1041 gr. Substanz ergaben:
0,0191 „ Pt. oder
18,32% Pt.

Berechnet für $(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)_2PtCl_4$:
18,50% Pt.

Das Golddoppelsalz.

$(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)AuCl_3 + H_2O$.

Das Golddoppelsalz wurde erhalten, als zu der heissen salzsauren Lösung der Base eine alkoholische Lösung von $AuCl_3$ im Überschuss zugegeben wurde. Beim Erkalten fielen gelbe Nadeln aus vom Schmelzpunkt 251°—252°.

Analyse:

0,1144 gr. Substanz ergaben:
0,0333 „ Au oder
29,08% Au.

Berechnet auf $(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)AuCl_3$
29,05% Au.

D.

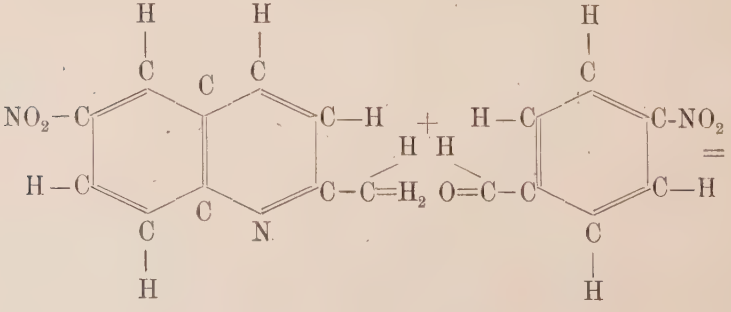
Kondensation von ortho-Nitrochinaldin mit Formaldehyd.

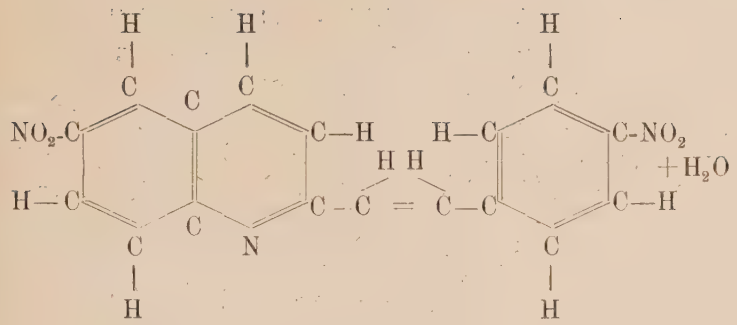
Der Formaldehyd wurde in Gestalt von Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ verwandt. 5 gr. ortho-Nitrochinaldin wurden mit ca. 1 gr. Formaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink im eingeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich eine dicke braune Masse vor, die mit Salzsäure aufgenommen wurde. Nach der vollständigen Lösung wurde längere Zeit mit Tierkohle gekocht und filtriert. Da sich beim Erkalten keine Krystalle abschieden, wurde die Lösung stark eingeengt. Jetzt schied sich beim Erkalten eine körnige Masse ab, die aber weder aus salzsaurem Wasser noch aus salzsaurem Alkohol krystallisiert zu erhalten war. Die Substanz wurde daher wieder in salzsaurem Wasser gelöst und aus der Lösung mit Kali die Base gefällt. Diese schied sich in Form von schmutzig grauen Flocken ab, die sich in Alkohol leicht lösten aber nicht krystallisiert zu erhalten war. Auch nach wiederholtem längeren Kochen mit Tierkohle war ein einheitlicher, krystallisierter Körper nicht zu erzielen. Der Versuch musste daher als misslungen betrachtet werden.

E.

Kondensation von para-Nitrochinaldin mit para-Nitrobenzaldehyd zu para-Nitro-Benzyliden-para-Nitrochinaldin-(para-Nitro-α-para-Nitro-Irazol.)

Die chemischen Vorgänge bei der Kondensation werden durch nebenstehende Zeichnung veranschaulicht.





5 gr. para-Nitrochinaldin wurden mit 4½ gr. para-Nitrobenzaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink im Ölbad auf 140° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit zeigte sich Wasserabspaltung und nach ca. einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch fest. Nach weiterem einstündigem Erhitzen wurde die Kondensation unterbrochen. Das entstandene Produkt erwies sich als eine fast schwarze aber schon krystallinische Masse. Um diesen Körper durch Umkrystallisieren reinigen zu können, bedurfte es zunächst eines Lösungsmittels. Aber sämtliche gewöhnlichen Mittel versagten: Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol, Essigester vermochten keine erkennbaren Mengen zu lösen. Nur Anilin und Pyridin machten eine Ausnahme. Beide lösten die Krystalle in der Hitze leicht. Als Lösungsmittel wurde daher das billigere Anilin verwandt, das vor dem Gebrauch noch durch Destillation rektifiziert wurde. Um das Ausfallen der Base aus der Lösung zu erleichtern, wurde dem Anilin etwas Alkohol zugesetzt. Das Kondensationsprodukt wurde nun mit soviel Anilin und Alkohol, als gerade zur Lösung nötig war, erhitzt. Nach dem Filtrieren durch einen Heisswassertrichter schied sich die Base aus der fast schwarzen Lösung in äusserst dunklen Krystallen ab. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Anilin und Alkohol konnten diese nicht entfärbt werden. Es wurde daher der Versuch gemacht, der Lösung Tierkohle zuzusetzen und nun längere Zeit zu kochen. Die entfärbende Wirkung der Tierkohle bewies sich glänzend. Die Lösung wurde ganz hell

— nach dem Filtieren natürlich — und die Krystalle hatten auch viel von ihrer Dunkelfärbung verloren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren dieser Art schieden sich die Krystalle als gelbe, prachtvoll seidenglänzende lange Nadeln ab, die zur Trennung von Anilin mit Alkohol kalt gewaschen wurden. Zur völligen Reinigung von den letzten Spuren Anilin wurden die Krystalle in einem Erlenmeyer mit Äther kalt ausgeschüttelt. Hierbei zeigte sich eine merkwürdige Erscheinung. Die schönen langen Nadeln verloren Farbe und Gestalt; sie zerfielen in schmutzige, gelblich-grüne, mikroskopisch kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 272°.

Analyse:

0,1208 gr. Substanz ergaben:
0,0410 gr. H_2O
0,2800 gr. CO_2.
Berechnet auf $C_{17}H_{11}N_3O_4$
H = 3,46 %
C = 63,50 %
Gefunden
H = 3,80 %
C = 63,25 %

Salze des para-Nitro-α-para Nitro-Irazol.

Das salzsaure Salz.

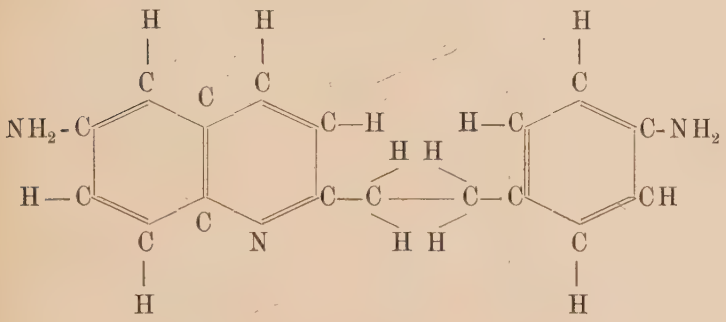
Die Base wurde mit viel Alkohol und etwas konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt. Nach längerem Sieden löste sich ein kleiner Teil. Nach dem Abfiltrieren fielen aus der Lösung beim Erkalten grau-grüne mikroskopisch kleine Krystalle aus, die keinen einheitlichen Körper darzustellen schienen. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren war eine Reinigung nicht möglich. Die Analyse ergab nicht das Vorhandensein eines einheitlichen salzsauren Salzes.

Das Quecksilberdoppelsalz.

Zur Darstellung des Quecksilberdoppelsalzes wurde zu der siedenden salzsauren alkoholischen Lösung der Base

Quecksilberchlorid in verdünnt alkoholischer Lösung ein Überschuss gegeben. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsaurer alkoholischer Lösung, der etwas Quecksilberchloridlösung zugefügt war, den Schmelzpunkt 223°—225° zeigten.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu para-Amido-Benzyl-para-Amidochinaldin-(para-Amido-α-para-Amido-Irazolin).



5 gr. para-Nitro-α-Nitro-Irazol wurden mit 10 gr. granuliertem Zinn auf dem Wasserbade mit starker Salzsäure erhitzt. Nach kurzer Zeit begann eine heftige Reaktion, die allmählich nachliess und nach mehreren Stunden, nachdem sich das Zinn vollständig gelöst hatte, gänzlich aufhörte. Jetzt, nachdem also die letzten Spuren Zinn verschwunden waren, wurde abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Es zeigte sich, dass ein bedeutender gelbbrauner krystallinischer Rückstand am Boden geblieben war. Dieser wurde abgesaugt und getrennt von dem Filtrat behandelt. Das Filtrat wurde unter beständiger vorsichtiger Kühlung mit festem Kali versetzt. Dabei zeigten sich lebhafte Farbenreaktionen. Die anfangs helle gelbbraune Lösung wurde allmählich tief bordeauxrot, um dann mit einem Male in dem Moment, als das Zinnhydroxyd ausfiel, vollständig entfärbt zu werden. Das Zinnhydroxyd löste sich zum Teil in überschüssigem Kali wieder, und die zu gleicher Zeit aufgefallene Base blieb mit

etwas Zinnsäure vermischt zurück. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Zur vollständigen Trennung von dem Zinn wurde nun mit absolutem Alkohol kalt mehrere Male ausgeschüttelt. Das Filtrat zeigte schöne Fluoreszenz. Nach starkem Einengen fiel jedoch die reduzierte Base nicht aus. Die Lösung wurde daher im Vakuumexsikkator völlig abgedunstet. Aber auch jetzt waren Krystalle nicht vorhanden Es blieb eine körnige Masse von schmutzig brauner Farbe zurück. Die Versuche durch längeres Kochen mit Alkohol und Tierkohle eine Reinigung zu erzielen, misslangen.

Es wurde nun der bei der Reduktion entstandene Rückstand untersucht. Er lösste sich leicht in Wasser, schwer in salzsaurem Wasser. Er wurde daher mit Wasser aufgenommen, wobei die Lösung eine tief bordeauxrote Farbe annahm. Nach Zusatz von etwas Salzsäure verschwand die Rotfärbung. Die Lösung wurde nun im Vakuumexsikkator eingeengt. Dabei fielen gelbe Krystalle aus, die sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als ein Gemisch von langen Nadeln und krystallinischen körnigen Massen erwiesen. Von diesem Gemisch lösten sich in absolutem Alkohol nur die Nadeln, während die Körner zurückblieben. Diese wurden noch einmal durch Lösen in Wasser und langsames Ausfällen gereinigt. Sie bildeten getrocknet ein braunrotes Pulver vom Schmelzpunkt 266°. Sie wurden analysiert.

0,1749 gr. Substanz ergaben
0,0783 „ H_2O
0,3611 „ CO_2

Berechnet für das Zinnsalz der reduzierten Base $(C_{17}H_{17}N_3)_2SnCl_2$
H = 4,80 %
C = 56,90 %

Gefunden:
H = 4,97 %
C = 56,4 %

Das Zinnsalz der reduzierten Base war also erhalten worden. Nun wurde sämtlicher noch vorhandener Rückstand auf Base verarbeitet. Er wurde in viel Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure versetzt. Dann wurde in der

Wärme solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis kein Schwefelzinn mehr ausfiel. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und der so entstandene Rückstand zur Trennung vom anhaftendem Schwefel mit Wasser aufgenommen. Beim Abdunsten dieser Lösung fielen schöne gelbe Krystalle aus, die jedoch noch bedeutenden Zinngehalt zeigten. Sie wurden daher wieder gelöst, die Lösung etwas salzsauer gemacht und von neuem in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt.

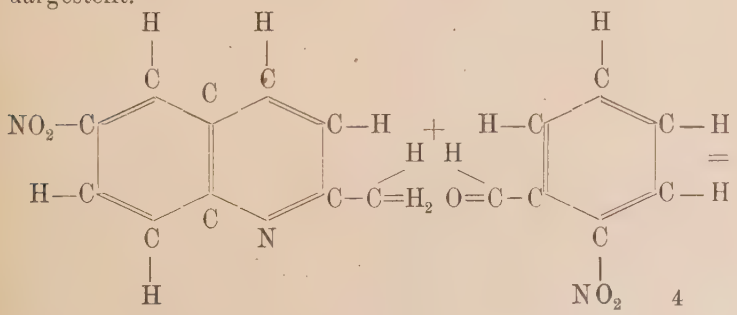
Ein nennenswerter Niederschlag entstand jedoch nicht. Das Zinn liess sich also auf diese Weise nicht trennen. Nun wurde das Filtrat wieder zur Trockne verdampt, der dabei entstandene Rückstand mit Wasser aufgenommen, etwas salzsauer gemacht und nun die Base neben Zinnhydroxyd mit Kali gefällt. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt. Die Menge der gelösten Substanz war jedoch so gering, dass sich die Base krystallisiert nicht abscheiden liess.

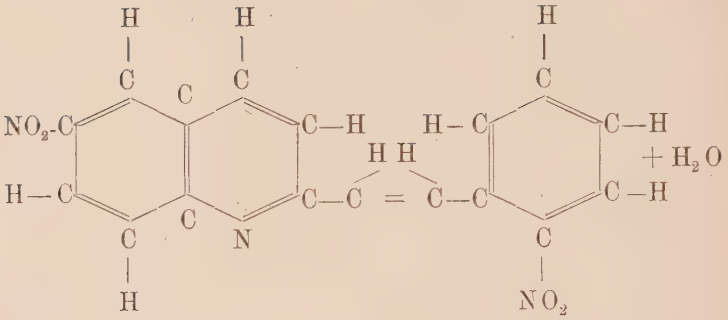
Es muss daher angenommen werden, dass die Reduktion wohl eingetreten war, was ja aus dem gewonnenen Zinnsalz hervorging, dass sich die Base als solche aber nicht abscheiden liess, da sie von dem anhaftenden Zinn nicht getrennt werden konnte.

F.

Kondensation von para-Nitrochinaldin mit ortho-Nitrobenzaldehyd zu ortho-Nitro-Benzyliden-para-Nitrochinaldin-(para-Nitro-α-ortho-Nitro-Irazol)

Die chemischen Vorgänge sind in nebenstehender Zeichnung dargestellt.





5 gr. para-Nitrochinaldin wurden mit $4^1/_2$ gr. ortho-Nitrobenzaldehyd und etwas Chlorzink im Ölbad auf 140° erhitzt. Es zeigte sich bald Wasserabspaltung; und nach zweistündigem Erhitzen, während dessen das Produkt fest geworden war, wurde die Reaktion unterbrochen. Das erkaltete Kondensationsprodukt war eine fast schwarze Masse, die schon vollständig krystallinisches Gepräge hatte. Sie war unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol, Essigester, löslich in heissem Anilin und Pyridin. Als Lösungsmittel wurde Anilin verwandt. Die ganze Kondensationsmasse wurde in Anilin unter Zusatz von etwas Alkohol als Verdünnungsmittel gelöst, wobei ein Überschuss von Anilin möglichst vermieden wurde. Die Lösung wurde längere Zeit mit Tierkohle gekocht und dann durch einen Heisswassertrichter abfiltriert. Aus der braunroten schon ziemlich hellen Flüssigkeit fielen beim Erkalten schöne gelbbraune Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurden. Zuletzt boten sie sich als lange hellgelbe Nadeln dar, die bei 198°—199° schmolzen.

Analyse:

0,1425 gr. Substanz ergaben:
0,0480 „ H_2O
0,3294 „ CO_2

Berechnet auf $C_{17}H_{11}N_3O_4$:
$H = 3{,}46\%$
$C = 63{,}50\%$

Gefunden:
H = 3,77%
C = 63,1%

Salze des para-Nitro-α-ortho-Nitro-Irazols.

Das salzsaure Salz.

Die reine Base wurde mit Alkohol und etwas Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt. Nach längerer Zeit hatte sich ein Teil gelöst. Es wurde filtriert und das Filtrat langsam erkalten gelassen. Es schieden sich schmutzig gelbgrüne Krystalle ab, die auch durch Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol nicht rein dazustellen waren.

Das Platindoppelsalz.
$(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)_2PtCl_4$.

Zu der salzsauren alkoholischen Lösung der Base wurde in der Hitze eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol im Überschuss hinzugesetzt. Beim Erkalten schieden sich sehr kleine, glänzende, rötlichgelbe Krystalle ab, die unter dem Mikroskop flache rhombische Gestalt zeigten. Ihr Schmelzpunkt lag über 280°.

Analyse:

0,1321 gr. Substanz ergaben:
0,0241 „ Pt. oder
18,23% Pt.

Berechnet auf:
$(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)_2PtCl_4$:
18,50% Pt.

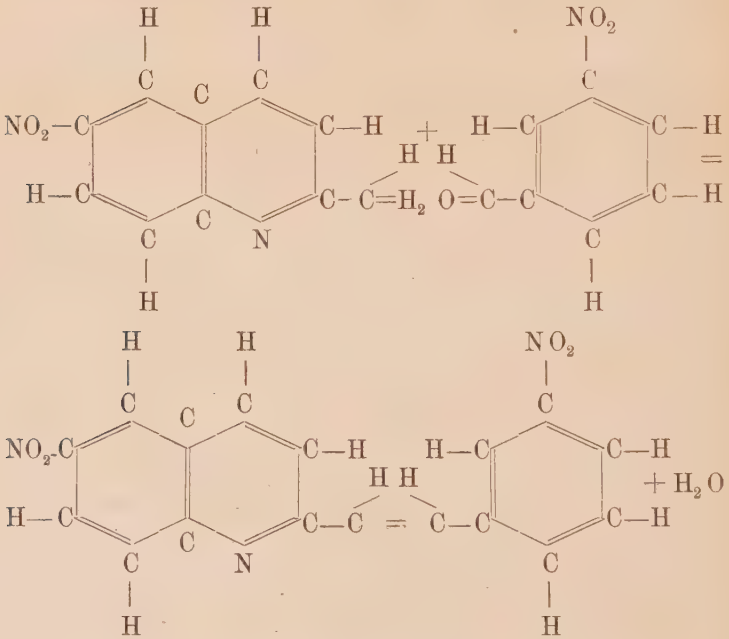
Das Golddoppelsalz.

Zu der salzsauren alkoholischen Lösung der Base wurde Goldchloridlösung im Überschuss in der Hitze hinzugegeben. Beim Erkalten schieden sich kleine gelbrote Krystalle ab, die sich unter dem Mikroskop als sehr schön ausgebildete monokline Prismen erwiesen. Die Analyse zeigte indessen, dass sich kein Goldsalz gebildet hatte. Es war nach dem Glühen nicht der geringste Goldrückstand vorhanden.

G.

Kondensation von para-Nitrochinaldin mit meta-Nitrobenzaldehyd zu meta-Nitrobenzyliden-para-Nitrochinaldin-(para-Nitro-α-meta-Nitro-Irazol).

Nebenstehende Zeichnung veranschaulicht die bei der Kondensation vor sich gehende Reaktion.



5 gr. para-Nitrochinaldin wurden mit $4^1/_2$ gr. meta-Nitrobenzoldehyd im Ölbade auf 145° erhitzt. Die Reaktion trat nach kurzer Zeit ein, was sich an der Wasserabspaltung zeigte. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen erstarrte die Masse. Nach weiterem 1stündigen Erwärmen wurde die entstandene fast schwarze krystallinische Masse verarbeitet. Sie zeigte sich unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Essigester, löslich in heissem Anilin, Pyridin. Sie wurde daher mit möglichst wenig Anilin, dem als Verdünnungsmittel etwas Alkohol hinzugesetzt war, auf-

genommen. Nach mehrstündigem Kochen mit Tierkohle wurde durch einen Heisswassertrichter filtriert. Beim Erkalten schieden sich rotbraune Nadeln ab, die nach weiterem mehrmaligen Umkrystallisieren helle Orangefärbung annahmen und bei 228° schmolzen.

Analyse:

0,1333 gr. Substanz ergaben:
0,0437 „ H_2O
0,3097 „ CO_2

Berechnet auf $C_{17}H_{11}N_3O_4$:
H = 3,46 %
C = 63,50 %

Gefunden:
H = 3,67 %
C = 63,36 %

Salze des para-Nitro-α-meta-Nitro-Irazol.

Das salzsaure Salz.

Das Salz, das aus einer heissen Lösung der Base in salzsaurem Alkohol beim Erkalten ausfiel war trotz mehrmaligen Umkrystallisierens nicht rein darzustellen.

Das Platindoppelsalz.

Zu der salzsauren alkoholischen Lösung der Base wurde in der Hitze eine alkoholische Lösung von Platinchlorid im Überschuss gegeben. Beim Erkalten schieden sich orangefarbene sehr kleine Krystalle ab, deren Schmelzpunkt über 290° lag.

Analyse:

0,1221 gr. Substanz ergaben:
0,0322 „ Pt oder
18,18 % Pt.

Berechnet auf $(C_{17}H_{11}N_3O_4.HCl)_2PtCl_4$:
18,50 % Pt.

Das Quecksilberdoppelsalz.

Das Salz konnte nicht isoliert werden. Es fiel nicht aus, nachdem zu der heissen alkoholischen Lösung der Base Quecksilberchlorid im Überschuss hinzugegeben wurde, trotz mehrtägigem Stehens.

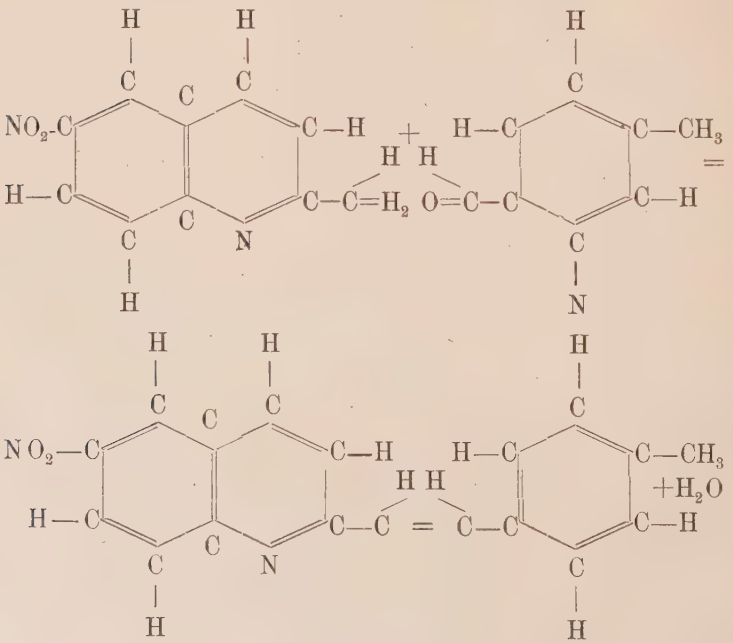
Das Golddoppelsalz.

Zu der heissen salzsauren alkoholischen Lösung der Base wurde Goldchlorid im Überschuss gegeben. Beim Erkalten fielen kleine gelbe Nadeln aus. Die Analyse zeigte indes, dass sich das Goldsalz nicht gebildet hatte. Nach dem Glühen der Substanz verblieb nicht die geringste Spur von Gold zurück.

H.

Kondensation von para-Nitrochinaldin mit para-Toluylaldehyd zu para-Methyl-Benzyliden-para-Nitrochinaldin-(para-Nitro-α-para-Methyl-Irazol).

Die Reaktion ist in der Zeichnung veranschaulicht.



5 gr. para-Nitrochinaldin wurden mit $3^1/_2$ gr. para-Toluylaldehyd und etwas Chlorzink im Ölbade auf 140° erhitzt. Nach kurzer Zeit trat Wasserabspaltung ein. Nach 1stündigem Erhitzen wurde die Masse fest. Die Kondensation wurde darauf noch eine Stunde lang fortgesetzt und dann unterbrochen. Die entstandene fast schwarze krystallinische Masse war unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Essigester, löslich in Anilin, Pyridin. Sie wurde mit möglichst wenig Anilin nach Zusatz von Alkohol gelöst und mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht. Nach dem Filtrieren durch einen Heisswassertrichter schieden sich aus der Lösung Krystalle ab, die nach weiterem mehrmaligen Umkrystallisieren gelblich grün gefärbt waren und bei 219° schmolzen.

Analyse:

0,0979 gr. Substanz ergaben:
0,0469 „ H_2O
0,2654 „ CO_2

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_2$
H = 4,87 %
C = 74,35 %

Gefunden:
5,32 % H
73,93 % C.

Salze des para-Nitro-α-para-Methyl-Irazol.

Das salzsaure Salz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2.HCl + 2\,H_2O$.

Die Base wurde in viel salzsaurem Alkohol in der Hitze gelöst. Beim Erkalten schieden sich orangerote Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren bei 225°—226° schmolzen.

Analyse:

0,1420 gr. Substanz ergaben:
0,0704 „ H_2O
0,3092 „ CO_2

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$:

4,635 % H

66,05 % C

Gefunden:

5,50 % H

59,38 % C

Der Unterschied ist so gross, dass ein Analysenfehler ausgeschlossen ist. Berechnet man dagegen das salzsaure Salz mit 2 Mol. Krystallwasser, so ergibt sich:

5,25 % H

59,5 % C

Diese Werte stimmen vorzüglich mit den gefundenen überein.

Zum Beweis, dass tatsächlich 2 Mol. Wasser in dem Salz enthalten sind, musste eine Krystallwasserbestimmung gemacht werden.

0,1330 gr. lufttrockner Substanz wurden in einem Trockenschrank, in dem die Gaszufuhr selbsttätig sich regulierte, auf 110° erhitzt. Nach 3 Stunden wurde die Substanz gewogen, es zeigte sich eine Abnahme von 0,0148 gr. Nun wurde das Erhitzen so lange fortgesetzt bis Gewichtskonstanz festgestellt werden konnte. Diese trat nach weiteren 10 Stunden ein. Das Gewicht betrug jetzt nur noch 0,1060 gr. Die Gesamtabnahme betrug also 0,0260 gr. oder 19,55 %.

Mit dieser Zahl stimmt nicht überein das Gewicht von 2 Mol. Wasser, das nur 9,94 % ausmachen würde. Bedenkt man jedoch, dass, wie ja aus dem misslungenen Versuchen, salzsaure Salze der anderen Basen herzustellen, hervorgeht, die Salzsäure an die Base nur äusserst schwach gebunden ist, so ist die Richtigkeit der Annahme nicht unwahrscheinlich, dass bei dem langen Erhitzen auch die Salzsäure allmählich vertrieben wird. Berechnet man in dieser Weise so müsste ein Verlust von

19,95 %

stattfinden.

Das salzsaure Salz hatte also die Konstitution

$$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + 2\,H_2O.$$

Das Quecksilberdoppelsalz.

Es bildete sich, als zu der salzsauren alkoholischen Lösung der Base in der Hitze Quecksilberchlorid im Überschuss zugegeben wurde. Beim Erkalten schieden sich kleine gelbe Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren zwischen 230° und 235° schmolzen.

Das Platindoppelsalz.

Es wurde erhalten durch Zusatz von Platinchlorid in Überschuss zu der heissen salzsauren alkoholischen Lösung der Base. Beim Erkalten schieden sich kleine hellgelbe Nadeln ab, die bei 290° noch nicht geschmolzen waren.

Analyse:

0,0993 gr. Substanz ergaben
0,0196 „ Pt. oder
19,75 % Pt.

Berechnet auf
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$:
19,70 %

Das Golddoppelsalz.

Es konnte nicht erhalten werden. Nach dem Glühen der Substanz ergab die Analyse keinen Rückstand an Gold.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu para-Methyl-Benzyl-para-Amidochinaldin-(para Amido-α-para-Methyl-Irazolin.)

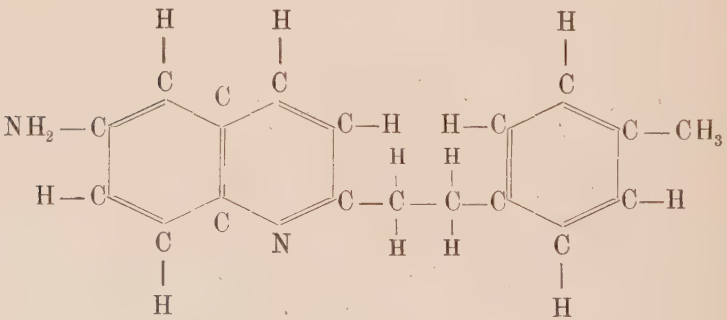
2 gr. para-Nitro-α-para-Nitro-Irazol wurden mit 4 gr. granuliertem Zinn in einem geräumigen Erlenmeyer mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs recht lebhafte Reaktion liess bald nach. Die Einwirkung wurde jedoch fortgesetzt, bis kein ungelöstes Zinn mehr vorhanden war. Nach dem Erkalten wurde stark verdünnt und unter vorsichtiger Kühlung festes Kali zugegeben. Nach einiger Zeit schied sich das Zinnhydroxyd, von dem ein Teil sich in überschüssigem Kali wieder löste, und die Base ab.

Der Niederschlag wurde abgesaugt und völlig getrocknet. Darauf wurde er zur Trennung von Zinn mehrere Male mit absolutem Alkohol kalt ausgeschüttelt. Beim Erkalten der stark eingeengten alkoholischen Lösung schied sich die reduzierte Base in schönen hellgelben goldglänzenden Nadeln ab. die jedoch noch etwas Zinn enthielten, was bei der Verbrennung auf dem Platinblech erkannt wurde. Die Base wurde daher so oft aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis sich nicht der geringste Zinngehalt mehr zeigte. Die Base schmolz bei 182°.

Analyse:

0,1165 gr. Substanz ergaben
0,0676 „ H_2O
0,3495 „ CO_2

Berechnet auf $C_{18}H_{18}N_2$ (Konstitution aus nebenstehender Zeichnung ersichtlich):



$H = 6{,}9\,\%$
$C = 82{,}2\,\%$

Gefunden
$H = 6{,}5\,\%$
$C = 81{,}81\,\%$

Salze des para-Amido-α-para-Methyl-Irazolin.

Das Golddoppelsalz.

Die Base wurde in salzsaurem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung Goldchlorid in Überschuss gegeben. Sofort fielen braunrote Flocken nieder, die abgesaugt und getrocknet wurden. Ihr Schmelzpunkt lag oberhalb 290°.

Analyse:

0,1246 gr. Substanz ergaben
0,0405 „ Au oder
32,5% Au.

Berechnet auf:
$C_{18}H_{18}N_2.HCl.AuCl_3$:
32,75% Au.

I.

Versuch einer Kondensation von para-Nitro-Chinaldin mit Propylaldehyd.

10 gr. para-Nitrochinaldin wurden mit ca. $3^1/_2$ gr. Propylaldehyd und etwas Chlorzink im eingeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine fast schwarze harzige Masse. Es wurden mit Salzsäure aufgenommen und mit Tierkohle mehrere Stunden gekocht. Da sich nach dem Filtrieren keine Krystalle abschieden, wurde die Lösung stark eingeengt. Auch jetzt wurden keine Krystalle erhalten. Die Lösung wurde daher im Vakuumexsikkator weiter konzentriert. Jetzt bildeten sich dunkelbraune körnige Massen, aus denen auch durch mehrmaliges Kochen mit Tierkohle keine Krystalle abzuscheiden waren. Die salzsaure Lösung wurde nun mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt zur Entfernung der noch vorhandenen Aldehydschmieren. Aber auch jetzt waren keine Krystalle zu erhalten. Ein Versuch aus der Lösung durch Abscheiden mit Kali die Base in Krystallform zu erhalten, misslang auch. Die Kondensation muss daher als gescheitert betrachtet werden.

Lebenslauf.

Ich Rudolf Conrad Neumann, evangelischer Konfession wurde am 23 ten August 1879 als Sohn des verstorbenen Apothekers Rudolf Neumann und seiner Gattin Ida geb. Krause zu Brandenburg (Havel) geboren.

Den ersten Unterricht erhielt ich in meiner Vaterstadt auf einer Privatschule. Dann besuchte ich die Sexta und Quinta des dortigen Gymnasiums und von der Quarta an das dortige Realgymnasium, das ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reise verliess. Ich widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften und von meinem dritten Semester ab besonders der Chemie. Ich studierte in Berlin, Strassburg und seit Ostern 1901 in Breslau. Hier bestand ich am 15. Dezember 1902 das Verbandsexamen und am 24. Mai 1905 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesuugen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten;

Abegg, Baumgartner, Ebbinghaus, Fittig, Foerster, Freudenthal, Herz, Hintze, Krazer, Ladenburg, Lehmann-Filhés, Leitschuh, O. E. Meyer, Pringsheim, Scholtz, Thiele, Warburg, Ziegler.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1) Die Existenz eines Metalls-Ammonium ist nicht als erwiesen anzunehmen.

2) Die Theorie der konstanten Wertigkeit der Elemente ist nicht mehr aufrecht zu erhalten und muss durch die Annahme verschiedener Wertigkeiten ersetzt werden. Doch kann die Annahme wechselnder Wertigkeiten nur dann Anspruch auf wissenschaftliche Anerkennung machen, wenn man allgemeine Gesichtspunkte für den Wechsel der Wertigkeiten aufstellen kann.

3) Die Entstehung der Erdöle ist heute noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt.